Ueber einige

Hydrazinderivate

der Brenzweinsäure.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Otto Creutz

aus Eupen.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0146

Die Producte der Einwirkung zweibasischer Säuren bezw. deren Anhydride, Chloride oder Ester auf Phenyl- bezw. Tolylhydrazin können nach dem jedesmaligen Mengenverhältnisse der beiden angewandten Substanzen vierfach verschiedener Art sein. Nimmt man das einfachste Beispiel, indem man 1 Molekül Phenylhydrazin auf 1 Molekül Säure einwirken lässt, so erhält man einen Körper, in welchem noch eine Carboxylgruppe vollständig erhalten ist, wogegen in der zweiten die Hydroxylgruppe durch den Phenylhydrazinrest ersetzt ist.

$$R\begin{cases}COOH\\CO\,NH-NH\,C_6H_5.\end{cases}$$

Lässt man dagegen zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Säure bezw. Säurechlorid einwirken, so werden die beiden Hydroxylgruppen durch den Hydrazinrest ersetzt, indem Verbindungen von der allgemeinen Formel

$$R\begin{cases}CO\,NH-NH\,C_6H_5\\CO\,NH-NH\,C_6H_5\end{cases}$$

entstehen, die man als Di-Verbindungen bezeichnet.

Ausser diesen beiden einfachen Formen können nun durch Zusammentritt von je einem Molekül Säure und Phenylhydrazin ringförmig geschlossene Körper sich bilden, indem die zuerst gebildete Hydrazinsäure noch ein Molekül Wasser verliert und zwar so, dass die beiden Hydroxylgruppen der ursprünglichen Säure entweder durch den Rest

$$=N-NH\,C_6H_5$$

oder durch den Rest

$$\begin{array}{l} -NH \\ | \\ -NC_6H_5 \end{array}$$

ersetzt sind. In ersterem Falle entstehen α-Verbindungen von der Formel

$$\alpha)\ R<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-NHC_6H_5,$$

im anderen Falle β-Verbindungen von der Formel

$$\beta)\ R<\begin{matrix}CO-NH\\ |\\ CO-NC_6H_5\end{matrix}.$$

Diese letztere Verbindung kann wohl auch in der tautomeren Form

$$R<\begin{matrix}C.(OH)=N\\ |\\ CO\text{———}NC_6H_5\end{matrix}$$

existiren, jedoch dürfte die erstere wohl die wahrscheinlichere sein.

Die vier oben beschriebenen Körperclassen sind zuerst von der Phtalsäure dargestellt worden; die einfachste Verbindung, die Phenylhydrazinphtalsäure, von der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CO\,NH-NHC_6H_5\end{matrix}$$

wurde zuerst von Hötte[1] erhalten, indem er ein Molekül Phtalsäureanhydrid mit einem Molekül Phenylhydrazin und etwas Benzol längere Zeit kochte. Er erhielt die Verbindung, aus Alkohol umkrystallirt, als schön glänzende Blättchen, die bei 163° schmolzen. Man kann sich wohl die Reaction nach folgender Formel verlaufend denken

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O+HNH-NHC_6H_5=$$

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ CO\,NH-NHC_6H_5. \end{array}$$

[1] Hötte. J. pr. [2] 35.

Derselbe Körper wurde auch von Pelizzari erhalten, der ihn unter dem Namen „l'acido fenilidrazinftalico" beschrieb. Kocht man denselben mit verdünnten Alkalien, so spaltet er sich in Phtalsäure und Phenylhydrazin. Erhitzt man ihn dagegen auf circa 170°, so spaltet er sich in Wasser und α-Phtalylphenylhydrazin, welcher Vorgang durch folgende Gleichung Ausdruck findet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,OH\\CON\,H\end{matrix}-NHC_6H_5=$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-NHC_6H_5+H_2O.$$

Pickel[1] erhielt diese Verbindung direct, indem er Phenylhydrazin und Phtalylchlorid auf einander einwirken liess. Auch aus Phtalimid und Phenylhydrazin ist das Phtalylphenylhydrazin dargestellt worden und zwar unabhängig von einander durch Pellizari[2] und F. Just[3]. Ferner gelang es Hötte, das α-Phenylhydrazin auf andere Weise zu erhalten, indem er ein Molekül Phtalsäureanhydrid mit einem Molekül Phenylhydrazin in Alkohol gelöst auf 120° drei bis vier Stunden erhitzte. Die Reaction kann man sich nach folgender Formel vollzogen denken.

$$C_6H_4>\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O+H_2N-NHC_6H_5=$$

$$C_6H_4>\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-NHC_6H_5+H_2O.$$

Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°. Hötte gelang es auch, das β-Phtalylhydrazin darzustellen und zwar auf verschiedene Art.

Erstens erhielt er die Verbindung durch Erhitzen von Anilidophtalimid unter Abspaltung von Ammoniak.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH-NHC_6H_5\\CO-NH_2\end{matrix}=NH_3+C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ \quad\;\;|\\CO-NC_6H_5.\end{matrix}$$

---

[1] Ann. d. Chem. 232, 228.

[2] Gazz. 16, 205.

[3] Ber. 19, 1204.

Zweitens beobachtete er die Bildung derselben beim Erhitzen von Dianilidophtalyldiamid durch Abspaltung von Phenylhydrazin nach folgender Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\,NH-NH\,C_6H_5\\CO\,NH-NH\,C_6H_5\end{matrix}=$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-NH\\ \\CO-N\,C_5H_5\end{matrix}+C_6H_5-NH-NH_2.$$

Endlich konnte Hötte auch drittens die β-Verbindung beim Erhitzen von einem Molekül Phenylhydrazin und einem Molekül Phtalimid erhalten.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH+H_2N-NH\,C_6H_5=$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-NH\\ \\CO-N\,C_6H_5\end{matrix}+NH_3.$$

Nach Veröffentlichung von Pellizari soll die β-Verbindung auch darstellbar sein aus Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid, jedoch gelang es Hötte nicht, dieselbe auch auf diesem Wege zu gewinnen. Die β-Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen und schmilzt bei 210°.

Das Dianilidophtalyldiamid

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-NH-NH\,C_6H_5\\CO-NH-NH\,C_6H_5\end{matrix}$$

erhielt Hötte auf zweierlei Weise. Erstens, indem er zwei Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid circa 3—4 Stunden erhitzte.

Zweitens auch durch Erhitzen von α-Phtalylphenyl hydrazin mit einem Molekül Phenylhydrazin. Diese Ver bindung lässt sich sehr leicht verseifen. Beim Erhitzen auf 170° spaltet sie sich in β-Phtalylphenylhydrazin und Phenylhydrazin.

Auch von den Dicarbonsäuren der aliphatischen Reihe sind ähnliche Verbindungen erhalten worden. So stellte

E. Fischer[1] von der einfachsten dieser Säuren, der Oxalsäure, ein Dihydrazid durch Erhitzen von Oxaläther mit Phenylhydrazin auf 110° dar.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 + HNH - NHC_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad = \\ COOC_2H_5 + HNH - NHC_6H_5 \\ CONH - NHC_6H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad + 2C_2H_5OH. \\ CONH - NHC_6H_5 \end{array}$$

Das Oxaldiphenylhydrazid schmilzt bei 278°.

Michael[2] gelang es, die Phenylhydrazinoxalsäure zu erhalten. Derselbe fügte zu einer Lösung von Phenylhydrazin alkoholisches Natriumäthylat und erhitzte diese Mischung mit Diäthyloxalat, wodurch zunächst das Natriumsalz $NaC_8H_7N_2O_3$ erhalten wurde, aus welchem man leicht die Säure abscheiden konnte. Dieselbe krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 170°.

Mit der nächstfolgenden zweibasischen Säure der Malonsäure konnten alle vier Verbindungen erhalten werden. Freund und Goldsmith[3] haben das Malonyldiphenylhydrazid $CH_2(CON_2H_2C_6H_5)_2$ dargestellt, indem sie, von Malonsäureamid ausgehend, auf dieses Phenylhydrazin bei einer 10—15 Minuten lang andauernden Temperatur von 200° einwirken liessen. Man kann sich die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen denken:

$$CH_2\begin{array}{l}<CONH_2 \\ <CONH_2\end{array} + \begin{array}{l}H_2N - NHC_6H_5 \\ H_2N - NHC_6H_5\end{array} =$$

$$CH_2\begin{array}{l}<CONH - NHC_6H_5 \\ <CONH - NHC_6H_5\end{array} + 2NH_3.$$

Ferner sind noch bekannt das β-Malonylphenylhydrazid

$$CH_2\begin{array}{l}<CO - NH \\ <CO - NC_6H_5\end{array}$$

[1] E. Fischer. A. 190, 131.

[2] Michael. J. p. [2] 33.

[3] Freund und Goldsmith. B. 21, 1241.

und das dieser Verbindung isomere α-Malonylphenylhydrazid und Phenylhydrazinmalonsäure von der Formel

$$CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ CO\,NH - NH\,C_6H_5 \end{matrix}.$$

Von den Verbindungen der Malonsäure mit Phenylhydrazin ist die β-Verbindung entschieden die interessanteste.

A. Michaelis und Burmeister[1] gelang es zuerst dieselbe darzustellen. Sie erhielten dieselbe beim Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester.

Entgegengesetzt der Erwartung, dass das Chloratom durch den Hydrazinrest ersetzt werden sollte, trat dieser an die Stelle eines Aethoxyls in den Chlormalonsäureester ein unter Abspaltung von Aethylalkohol

$$CH\,Cl < \begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ COO\,C_2H_5 \end{matrix} + H_2N - NH\,C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CO\,N_2H_2\,C_6H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Weitere zwei Moleküle wirkten nun auf die so entstandene Verbindung ein. Von diesen wurde das eine vollständig zerstört unter Bildung von Benzol, Stickstoff und zweier Atome Wasserstoff. Diese beiden Atome reducirten nun das Chlormalonsäureesterhydrazid, in Folge dessen sich die gebildete Salzsäure mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin vereinigt.

$$CH\,Cl < \begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ CO\,NH\,NH\,C_5H_5 \end{matrix} + 2C_6H_5\,NH\,NH_2 =$$

$$\begin{matrix} CO\,OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\,NH\,NH\,C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5\,NH\,NH_2\,HCl + N_2 + C_6H_6.$$

[1] Michaelis und Burmeister. Ber. XXV, 1502.

Kocht man diese Verbindung mit Kalilauge, so entsteht unter Austritt des der Gruppe ($NH C_6 H_5$) angehörenden Imidwasserstoffatoms nebst dem Aethoxyl des Esters einerseits Aethylalkohol, andererseits bildet sich durch ringförmigen Schluss das β-Malonylphenylhydrazid oder das 1. Phenyl 3. 5. Pyrazolidon

$$\begin{array}{l} CO\,OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \qquad\qquad = C_2H_5OH + \\ | \\ CO\,NH\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \qquad\quad > NC_6H_5 \\ CO \quad - NH \end{array}$$

Das Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazinmalonsäure

$$C_6H_5N_2H_2\,CO\,CH_2\,CO\,OHN_2H_3C_6H_5$$

wurde von Emil Fischer und Fr. Passmore[1] erhalten, indem sie einen Theil Malonsäure mit 3 Theilen Phenylhydrazin und Eisessig ungefähr zwei Stunden lang erhitzen.

Aus dieser Verbindung liess sich leicht durch Schwefelsäure und nachfolgende Extraction mit Aether die freie Säure gewinnen.

Aus Aether umkrystallisirt, bildet dieselbe schöne Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 154° schmelzen.

Erhitzt man das phenylhydrazinmalonsaure Phenylhydrazin auf 200°, so spaltet sich dasselbe folgendermassen

$$\begin{array}{l} C_6H_5N_2H_2\,CO \\ \qquad\qquad | \quad N_2H_3C_6H_5 = \\ OHO - CH_2 \end{array}$$

$$C_6H_5N_2H_3 + H_2O + C_9H_8N_2O_2.$$

Diese letztere Verbindung das α-Malonylphenylhydrazid ist, wie die Structurformel zeigt,

$$CH_2 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N - NH\,C_6H_5$$

---

[1] E. Fischer und Fr. Passmore. Ber. XXII, 2734.

analog dem α-Phtalylphenylhydrazid zusammengesetzt. Aus Wasser umkrystallisirt erhält man das α-Malonylphenylhydrazid leicht rein. Dasselbe schmilzt bei 128°.

Von der nun folgenden zweibasischen Säure, der Bernsteinsäure, sind bis jetzt drei Hydrazide dargestellt worden.

Das Succinylphenyldihydrazid[1]

$$C_2H_4[CONHNHC_6H_5]_2$$

wurde erhalten als Product der Einwirkung von 2 Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Bernsteinsäurechlorid.

$$C_2H_4<\begin{matrix}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{matrix} + \begin{matrix}HNH-NHC_6H_5\\HNH-NHC_6H_5\end{matrix} =$$

$$C_2H_4(CONHNHC_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Ferner das α-Succinylphenylhydrazid durch Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Phenylhydrazin bei einer Temperatur von 170°. Dieses letztere erhielt zuerst Hötte[2] und ist der Vorgang bei der Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt.

$$C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + NH_2-NHC_6H_5 =$$

$$C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-NHC_6H_5 + H_2O.$$

Die isomere β-Verbindung bildet einen sechsgliedrigen Ring von der Formel

$$\begin{matrix}CH_2-CO-NH\\ | \qquad\qquad\quad |\\ CH_2-CO-NC_6H_5\end{matrix}$$

und wurde auf verschiedene Art und Weise von A. Michaelis und Hermens[3] dargestellt.

Da man diese Verbindung von einem o-Piperazin der Formel

[1] E. Fischer & Fr. Passmore, Ber. XXII, 2734.
Freund & Goldsmith, Ber. XXI, 2462.

[2] Hötte, J. pr. [2] 35, 293.

[3] Michaelis und Hermens, Ber. XXV.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 NH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CH_2 NH \end{array}$$

entsprechend ableiten kann, so bezeichnete A. Michaelis dieselbe als substituirtes Piperazon. Rationell bezeichnet, ist dieser Körper danach das 1 Phenyl 3.6 o-Piperazon.

Der erste Versuch, diese Verbindung aus Bernsteinesterphenylhydrazid durch Verseifung herzustellen, hatte einen negativen Erfolg. Die erwartete Reaction sollte folgendermassen verlaufen

$$C_2 H_4 \begin{array}{l} < CO\,NH\,NH\,C_6 H_5 \\ < CO\,OC_2 H_5 \end{array} - C_2 H_5 OH =$$

$$\begin{array}{l} CO \\ \diagup\!\diagdown \\ CH_2 NH \\ | \quad | \\ CH_2 NC_6 H_5 \\ \diagdown\!\diagup \\ CO. \end{array}$$

Statt dessen bildete sich höchstwahrscheinlich das Anhydrid des Bernsteinsäurephenylhydrazids

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 NH\,NH\,CO\,C_2 H_4 \\ C_6 H_5 NH\,NH\,CO\,C_2 H_4 \end{array} > O$$

dessen Schmelzpunkt bei 137° liegt und das beim Erhitzen unter Verlust von einem Moleküle Wasser in das α-Succinilphenylhydrazid übergeht.

$$\begin{array}{l} C_6 H_5 NH\,NH\,CO\,C_2 H_4 \\ C_6 H_5 NH\,NH\,CO\,C_2 H_4 \end{array} > O =$$

$$2 . C_2 H_4 \begin{array}{l} < CO \\ < CO \end{array} > N - NH\,C_6 H_5 + H_2 O.$$

Durch Einwirkung von Natriumphenylhydrazin auf Bernsteinsäurechlorid bildete sich dagegen sehr leicht die β-Verbindung, wobei eine starke Salzsäureentwickelung wahrgenommen wurde, welche durch Einwirkung des Säurechlorids auf secundär gebildetes salzsaures Phenylhydrazin hervorgerufen wurde. Diese Annahme wurde dadurch bestätigt, dass A. Michaelis und Hermens durch Ein-

wirkung von Succinylchlorid auf in Benzol suspendirtes salzsaures Phenylhydrazin die β-Verbindung ebenfalls erhielten.

Die Reaction verläuft nach folgendem Schema.

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \qquad\quad ClOC \\ \qquad\quad HCl + \qquad\quad > C_2H_4 = \\ NH_2 \qquad\quad ClOC \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-OC \\ \qquad\qquad\quad > C_2H_4 + 3HCl. \\ HN-OC \end{array}$$

Dieses β-Hydrazid ist ein schön krystallisirender weisser Körper, in welchem sich das Imid-Wasserstoffatom leicht durch Alkyle ersetzen lässt, wie ebenfalls von A. Michaelis und Hermens gezeigt wurde.

Von der nächsthöheren zweibasischen Säure, der Brenzweinsäure, sind bis jetzt noch keine Hydrazide bekannt. Ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis versucht, diese Lücke auszufüllen. Zunächst erhielt ich das Pyrotartrylphenyldihydrazid von der Formel

$$\begin{array}{l} CONH-NHC_6H_5 \\ | \\ (CH_3)CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO-NH-NHC_6H_5. \end{array}$$

Ferner konnte ich auch die α-Verbindung herstellen

$$\begin{array}{l} (CH_3)CH-CO \\ \quad\quad\quad\quad > N-NHC_6H_5. \\ CH_2-CO \end{array}$$

Die β-Verbindung erhielt ich durch Einwirkung von Brenzweinsäurechlorid auf in Benzol suspendirtes salzsaures Phenylhydrazin unter Abspaltung von Salzsäure.

$$\begin{array}{l} CO-NH \\ | \qquad\quad | \\ (CH_3)CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO-NC_6H_5. \end{array}$$

Bei der Darstellung der β-Succinyl- sowohl wie bei der β-Pyrotartrylverbindung ist stets angenommen worden, dass das Chlorid in seiner symmetrischen Form reagire.

$$CH_2-COCl \qquad (CH_3)CH-COCl$$
$$|$$
$$CH_2-COCl, \qquad\qquad CH_2-COCl.$$

Die andere Annahme, dass Derivate des unsymmetrischen Brenzweinsäurechlorids

$$(CH_3)CH-C=Cl_2$$
$$|\quad\quad >O$$
$$CH_2CO$$

vorliegen, ist durchaus unwahrscheinlich.

Die Producte der Einwirkung würden in diesem Falle für die α-Verbindung der Formel entsprechen.

$$(CH_3)CH-C=N-NHC_6H_5$$
$$\alpha\quad|\quad\quad >O$$
$$CH_2-CO.$$

Ferner würde der β-Verbindung nachstehende Constitution zukommen

$$NC_6H_5$$
$$|$$
$$(CH_3)CH-C-NH$$
$$\quad\quad >O$$
$$CH_2-C=O.$$

Durch Einwirkung von Kalilauge müsste sich jedoch in diesen Körpern die Bindung des Sauerstoffatoms mit den ursprünglichen Carboxylgruppen leicht lösen unter Bildung von Oxysäuren bezw. deren Kalisalze.

$$(CH_3)CH_2-C=N-NHC_6H_5$$
$$|\quad\quad\quad\quad OH \qquad =\alpha$$
$$CH_2-COOK.$$

$$NC_6H_5$$
$$(CH_3)CH-C \quad NH$$
$$|\quad\quad\quad OH$$
$$CH_2-COOK \qquad =\beta.$$

Da dieses jedoch niemals beobachtet wurde, sondern die Einwirkung von Kalilauge auf die α- und β-Ver-

bindungen in ganz anderer Weise verläuft, so kann wohl mit Bestimmtheit angenommen werden, dass stets nur die symmetrische Form des Brenzweinsäurechlorids in Reaction tritt.

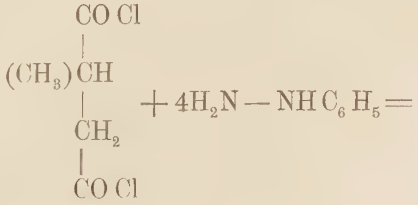
Auf dieselbe Art und Weise wie mit salzsaurem Phenylhydrazin habe ich auch mit salzsaurem para- und ortho-Tolylhydrazin, Piperazone und Derivate derselben erhalten.

Das bei sämmtlichen nachfolgend beschriebenen Arbeiten angewandte Brenzweinsäurechlorid habe ich nach Angabe von Hjelt (B. 16, 2624) dargestellt, indem ich auf ein Molekül Brenzweinsäure zwei Moleküle Phosphorpentachlorid einwirken liess. Dasselbe ist eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 193° liegt.

Specieller Theil.

Pyrotartrylphenyhdihydrazid.

Analog der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die entsprechende Menge von Bernsteinsäurechlorid, gelang es mir auch, das Pyrotartrylphenyldihydrazid darzustellen, indem ich auf 1 Molekül Brenzweinsäurechlorid vier Moleküle Phenylhydrazin einwirken liess. Zu diesem Zwecke löste ich einerseits 10 Gramm Brenzweinsäurechlorid in wasserfreiem Aether, kühlte diese Lösung in einer Kältemischung ab und fügte nach und nach unter andauernder Abkühlung eine ätherische Lösung von 21 Gramm Phenylhydrazin zu. Diese beiden Körper wirkten unter starker Wärmeentwicklung auf einander ein, so dass bei Beendigung der sehr heftigen Reaction der grösste Theil des angewandten Aethers schon verdunstet war. Der chemische Vorgang dürfte durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht sein.



$$\begin{array}{l} CO\,NH\,-\,NH\,C_6H_5 \\ | \\ CH\,(CH_3) \\ | \qquad\qquad + 2H_2N\,.\,NH\,C_6H_5\,HCl. \\ CH_2 \\ | \\ CO\,NH\,-\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

Nach vollständiger Entfernung des Aethers verblieb eine gelbliche krümliche Masse, die ich zuerst mit Wasser behandelte, um das salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen, und darauf umzukrystallisiren suchte.

Es gelang mir jedoch nicht, irgend ein Lösungsmittel zu finden, aus welchem das aller Wahrscheinlichkeit nach vorliegende Dihydrazid sich gut krystallisirt abschied. Am besten wurde es noch aus der alkoholischen Lösung erhalten, bei deren Verdunsten es als eine anscheinend amorphe oder mikrokrystallinisch gelblich-weisse Masse zurückblieb, die einen Schmelzpunkt von 223° zeigte.

Die Analyse ergab folgende Werthe.

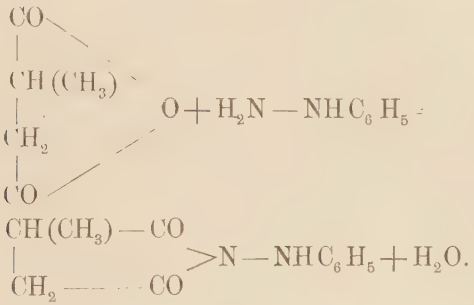
0,1816 g Substanz lieferten 0,4257 g CO_2 und 0,1075 g H_2O, ferner lieferten 0,1195 Gramm Substanz 18,25 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 18,17 %.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,75	63,93
H	6,41	6,55
N	17,9	18,17.

α-Pyrotartrylphenylhydrazid.

Zunächst stellte ich das Brenzweinsäureanhydrid dar, indem ich auf zwanzig Gramm Brenzweinsäure Phosphorpentachlorid im Verhältnisse der beiderseitigen Molekulargewichte einwirken liess. Das Brenzweinsäureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,2378 bei 15° und siedet bei 247,4°. Auf dieses liess ich nun Phenylhydrazin einwirken und zwar in dem Verhältnisse, dass von jeder Substanz je ein Molekül in Reaction trat,

etwa 10 Gramm Anhydrid und 10,5 Gramm Phenylhydrazin. Nachdem ich beide Körper durch Schütteln gemischt hatte, trat sofort eine heftige Reaction ein, die man äusserlich in Folge einer sehr starken Wärmeentwickelung wahrnehmen konnte. Um die Reaction sicher zu Ende zu führen, erhitzte ich die Masse zuletzt in einem kleinen Rundkolben im Oelbade auf 150—160° noch etwa eine Stunde lang, wobei deutliche Wasserabscheidung zu bemerken war. Die Reaction verläuft in folgender Weise:



In dem Rundkolben blieb nach Beendigung der Reaction eine röthliche, braun gefärbte, harzige Masse, die nach vollständigem Erkalten fest wurde.

Aus der alkoholischen Lösung derselben erhielt ich nach einiger Zeit schöne Krystalle in Drusen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel farblos wurden und deren Schmelzpunkt bei 112° lag. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und warmem Wasser und ist unlöslich in kalter wässriger Natronlauge. Die Bülow'sche Reaction zeigt er sofort, und zwar in sehr starkem Grade, durch eine tief kirschrothe Färbung. Die Verbindung ist geschmack- und geruchlos. Die Analyse ergab folgende Resultate.

0,2485 g Substanz gaben bei 766 m Barometerstand und 12° C. 29 ccm feuchten Stickstoff.

0,1743 g Substanz ergaben $CO_2 = 0{,}4125$ $H_2O = 0{,}0954$.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,72	13,90
C = 64,70	64,54
H = 5,88	6,08,

β-Pyrotartrylphenylhydrazid oder das 1 Phenyl—4 (5 ?) methyl- 3—6 o-Piperazon.

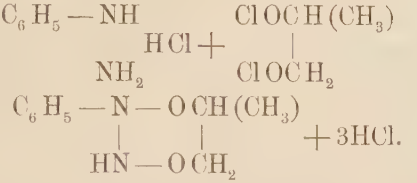
Wie schon in der Einleitung angeführt, kann man die β-Hydrazide der symmetrischen Säure auch als Piperazone bezeichnen, da dieselben von einem ortho-Piperazin abgeleitet werden können, in welchem die Wasserstoffatome zweier Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind.

Das vorliegende Piperazon erhielt ich durch Einwirkung von 1 Molekül Brenzweinsäurechlorid auf 1 Molekül salzsaures Phenylhydrazin.

Zu diesem Zwecke suspendirte ich 17 Gramm vollständig trockenes und fein gepulvertes salzsaures Phenylhydrazin in wasserfreiem Benzol und fügte dann 20 Gramm Brenzweinsäurechlorid zu. Die beiden Körper reagirten anscheinend nicht miteinander, da keine Temperaturerhöhung bemerkt werden konnte.

Hierauf erhitzte ich die Mischung am Rückflusskühler auf dem Sandbade, wobei noch, bevor das Benzol vollständig zum Sieden gebracht war, eine Salzsäureentwicklung beobachtet werden konnte. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis kein Salzsäuregas mehr entwich. Das Ende der Reaction trat etwa nach 8—12 Stunden ein. Nach dem Erkalten schieden sich neben einem dunkelbraunen harzigen Kuchen, der vorwiegend aus salzsaurem Phenylhydrazin bestand, schöne nadelförmige Krystalle in Drusen ab. Dieselben konnten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Benzol vollständig rein erhalten werden. Auch aus dem zurückbleibenden Kuchen konnte ich durch Behandeln mit Wasser, um das unzersetzte salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen, noch etwas von

dem Piperazon isoliren, welches ich in verdünnter Natronlauge löste, mit Salzsäure wieder ausfällte und aus Benzol umkrystallisirte. Die Erklärung des Vorganges giebt folgende Gleichung.



Die bei der Reaction entweichende Salzsäure ist gebildet einerseits durch das abgespaltene Molekül HCl vom Phenylhydrazinchlorhydrat, andererseits durch die beiden Chloratome des Brenzweinsäurechlorids, zusammen mit zwei Wasserstoffatomen des Phenylhydrazin.

Die Ausbeute bei dieser Reaction an Piperazon war stets eine geringe, aus 20 Gramm angewandten Säurechlorides erhielt ich stets nie mehr als 3 Gramm Piperazon. Diese geringe Ausbeute ist wohl in Folge der Bildung der harzigen Producte zu erklären. Auch beobachtete ich, dass eine etwas grössere Ausbeute stets erzielt wurde, wenn ich einen Ueberschuss von Chlorid anwandte und zwar so, dass ich eine geringere Menge des salzsauren Phenylhydrazins zusetzte, als nach Berechnung erforderlich war.

Die Analyse ergab folgende Werthe.

0,1365 g Substanz gaben bei 766 m Barometerstand und 13° C. 16 ccm feuchten Stickstoff.

0,2153 g Substanz gaben bei der Verbrenunng $CO_2 = 0{,}5089$ und $H_2O = 0{,}1179$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,7	64,46
H = 5,88	6,08
N = 13,72	13,91.

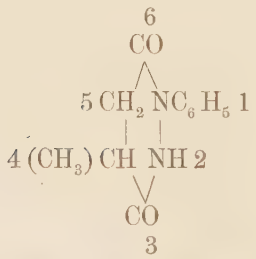
Der Schmelzpunkt des β-Pyrotartrylphenylhydrazid liegt bei 207°—208°. In kaltem Wasser ist dasselbe vollständig unlöslich, dagegen löslich in siedendem Wasser, bei dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in

nadelförmigen Krystallen wieder ab. Ferner löst sich das Piperazon in Alkohol, Aether, siedendem Benzol und Chloroform; auch ist es löslich in verdünnter, wässeriger Natronlauge, aus welcher es durch Salzsäure wieder abgeschieden werden kann.

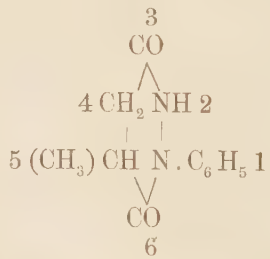
Fehling'sche Lösung wird erst nach längerem Erhitzen reducirt. Die Bülow'sche Reaction zeigt die β-Verbindung im Gegensatze zu der α-Verbindung nicht mehr, da die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure durch Eisenchlorid nur gelb, nicht mehr roth gefärbt wird.

Die Frage, in welcher Stellung die Methylgruppe in dem Piperazon zu der Phenylgruppe steht, ob dem Körper die Bezeichnung 1 Phenyl 4 methyl 3,6 o-Piperazon oder 1 Phenyl 5 methyl 3,6 o-Piperazon zukommt, hat sich bis jetzt noch nicht entscheiden lassen. Der ersten Bezeichnung würde die Formel I, der zweiten die Formel II entsprechen.

I.



II.

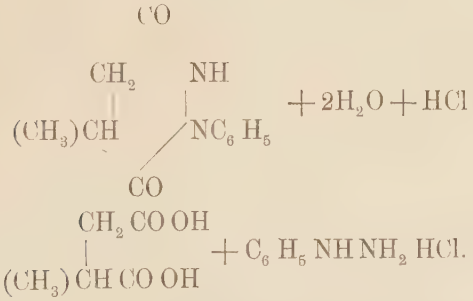


Diese Frage hätte sich nur entscheiden lassen, wenn es gelungen wäre, ohne das Molekül zu spalten, die beiden Stickstoffatome des Hydrazinrestes zu trennen. Dies war jedoch in keiner Weise möglich, so dass diese Frage vorläufig offen bleiben muss.

Um das Verhalten des 1 Phenyl 4 (5) methyl 3,6 ortho-Piperazon gegen Salzsäure zu studiren, kochte ich zu diesem Zwecke circa 1 g des β-Pyrotartrylphenylhydrazid mit verdünnter Salzsäure etwa eine halbe Stunde

lang am Rückflusskühler. Die Verbindung löste sich nach kurzer Zeit mit gelber Farbe in der Salzsäure. Gleich nach dem Erkalten der Lösung schied sich ein in feinen Blättchen krystallisirender Körper aus, der abfiltrirt und mit Hülfe eines Thontellers abgepresst wurde. Nach dem Trocknen zeigte er sich noch etwas gelblich gefärbt und hatte einen Schmelzpunkt von 230°.

Ich krystallisirte denselben aus heissem Alkohol um und erhielt so einen in schönen weissen, seideglänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, dessen Schmelzpunkt bei 235—237° lag. Demnach konnte man mit Bestimmtheit annehmen, dass die vorliegende Verbindung salzsaures Phenylhydrazin sei, was auch die übrigen angestellten Versuche bestätigten. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird also das Piperazon leicht zersetzt, indem sich dasselbe in salzsaures Phenylhydrazin und Brenzweinsäure spaltet, entsprechend der Gleichung



Zur weiteren Untersuchung des 1 Phenyl 4,5 methyl 3,6 ortho-Piperazon behandelte ich dasselbe mit Kalilauge.

Wiederum benutzte ich ein Gramm des β-Pyrotartrylphenylhydrazids zu diesem Versuche und kochte dasselbe längere Zeit mit verdünnter Kalilauge am Rückflusskühler. Zunächst erschien die Lösung schön roth gefärbt, jedoch hielt die rothe Farbe nicht lange vor, sondern sie verschwand bald und machte einer gelben Farbe Platz. Nachdem die Lösung eine halbe Stunde lang erhitzt war,

liess ich dieselbe erkalten. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit und es schied sich dabei ein gelbes Pulver, wenn auch nur in geringer Menge, ab. Ich brachte den ganzen Inhalt des Kolbens in einen Scheidetrichter und schüttelte mit Aether aus, wobei das gelbrothe Pulver vom Aether vollständig aufgenommen wurde. Einen Theil dieses ätherischen Auszuges liess ich verdunsten und behandelte den Rückstand mit Fehling'scher Lösung, wodurch dieselbe sofort reducirt wurde; es lag also Phenylhydrazin vor und wurde dessen Anwesenheit noch durch das weitere Verhalten der ätherischen Lösung gegen concentrirte Salzsäure bestätigt. Demnach zerfällt also das β-Pyrotartrylphenylhydrazid beim Kochen mit Kalilauge in Phenylhydrazin und brenzweinsaures Kali, welcher Vorgang durch nachstehende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden kann.

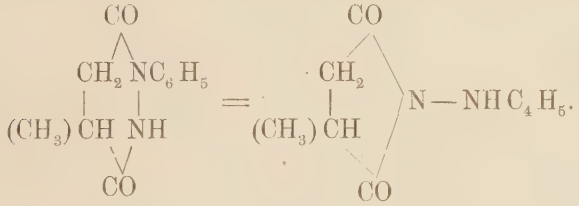
$$\begin{array}{l} (CH_3)\,CH - CO\,NH \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 - CO\,NC_6H_5 \end{array} + 2K.OH =$$

$$C_6H_5NH - NH_2 + \begin{array}{l} (CH_3)\,CH - CO\,OK \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 - CO\,OK. \end{array}$$

Verhalten des 1 Phenyl 4 (5) Methyl 3,6 ortho-Piperazon bei der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck.

Circa 1,5 Gramm des β-Pyrotartrylphenylhydrazid brachte ich in ein kleines Fractionskölbchen, um dieselben der trockenen Destillation zu unterwerfen. Die Substanz schmolz bald, wobei die Temperatur schnell über 360° stieg, so dass das Thermometer entfernt werden musste. Nach kurzer Zeit ging eine braune dicke Flüssigkeit über, die sofort im Rohre des Fractionskolbens erstarrte. Nachdem ich dieses Rohr in Stücke geschnitten hatte, konnte mit Hülfe von Alkohol die braune Masse gelöst werden. Bei

dem Verdunsten der alkoholischen Lösung zeigte sich der Rückstand krystallinisch, jedoch zugleich durch eine grosse Menge harziger Substanz verunreinigt. Mit Hülfe einer Thonscherbe wurden die Krystalle von der anhaftenden harzigen Masse befreit und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz, die noch nicht ganz rein zu sein schien, zeigte einen Schmelzpunkt von 110—111°; da ferner die Substanz sonst noch die Reactionen des α-Pyrotartrylphenylhydrazid zeigte, besonders die Bülow'sche, so unterlag es keinem Zweifel, dass die β-Verbindung sich in die isomere α-Verbindung bei der trockenen Destillation umgelagert hatte, ganz analog der Umwandlung des β-Succinylphenylhydrazids in die entsprechende α-Verbindung. Durch eine Formel ausgedrückt dürfte die Reaction folgendermassen erklärt sein.



Verhalten des 1 Phenyl 4 (5) Methyl 3,6 ortho-Piperazon bei der trockenen Destillation unter vermindertem Druck.

Angewandt wurden circa 2 Gramm des β-Pyrotartrylphenylhydrazids. Dieselben wurden in ein kleines evacuirbares Fractionskölbchen gebracht, während ein gleiches als Vorlage diente. Bei etwa 12—13 mm Druck begann ich mit dem Erhitzen. Die Substanz schmolz bald und es entwichen kleine Mengen von Dämpfen, die sich nicht in der Vorlage verdichteten, sondern gleich abgesogen

wurden. Während dessen stieg das Thermometer sehr schnell bis 250°; hierauf ging eine gelbgefärbte ölige Flüssigkeit über, die sofort zu einer gelblichen Masse erstarrte, zugleich stieg das Thermometer auf 260°. Um die Substanz zu erhalten, wurde die Vorlage zerschnitten und das Destillat mit heissem Wasser gekocht, worin sich dasselbe auch löste. Nach dem Erkalten schieden sich farblose Krystalle ab, die bei 207° schmolzen und auch alle charakteristischen Eigenschaften des β-Pyrotartrylphenylhydrazids zeigten. Dasselbe hatte sich also nicht verändert; demnach destillirt das 1 Phenyl 4 (5) Methyl 3,6 ortho-Piperazon bei 250—260° und 12 mm Druck ohne sich umzulagern.

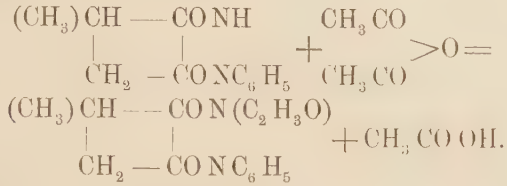
Der Versuch zur Darstellung des Silber- und Kupfersalzes des β-Pyrotartrylphenylhydrazids hatte einen negativen Erfolg. Zu diesem Zwecke wurde einerseits das Piperazon mit frisch gefälltem gut ausgewaschenem Silberoxyd, andererseits mit frischgefälltem Kupferhydroxyd gekocht. Scheinbar hatten sich die gesuchten beiden Verbindungen im Anfange gebildet, zersetzten sich jedoch stets während der Verdunstung des Wassers.

Dagegen gelang es mir leicht, das Imidwasserstoffatom des 1 Phenyl 4 (5) Methyl 3,6 o-Piperazon durch organische Radicale zu ersetzen.

1 Phenyl 2 Acetyl 4 (5) Methyl 3,6 ortho-Piperazon.

Ein Gramm β-Pyrotartrylphenylhydrazid wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid übergossen und allmählich erhitzt. Die Lösung war im Anfange farblos, färbte sich aber allmählich gelb, und als die Temperatur noch etwas stieg, wurde sie braun.

Es wurde nun Alkohol hinzugefügt und filtrirt, worauf sich nach einiger Zeit die gesuchte Acetylverbindung in gelblichen Blättchen ausschied, die aus wenig Alkohol umkrystallisirt, vollkommen farblos erhalten wurden. Der beschriebene Vorgang lässt sich durch folgende Formel ausdrücken.



Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2741 Substanz lieferten, mit Kupferoxyd verbrannt, 28,25 ccm feuchten Stickstoff bei 19° C. und 753,3 mm Barometerstand. Dieses entspricht 11,63 % Stickstoff und ferner der theoretisch berechneten Menge von 11,38 %.

Die Verbindung schmilzt bei 172—174°. Dieselbe ist sowohl in kaltem wie in warmem Wasser unlöslich. Dagegen löst sie sich in verdünntem sowie in absolutem Alkohol.

Ferner ist sie unlöslich in Aether und in kalter Natronlauge, jedoch wird sie von letzterer in der Wärme zersetzt. Sie reducirt auch Fehling'sche Lösung.

---

1 Phenyl 2 Benzoyl 4 (5) Methyl 3,6 ortho-Piperazon.

Diese Verbindung lässt sich auf drei verschiedenen Wegen erhalten. Zunächst löste ich in absolutem Alkohol 0,18 metallisches Natrium und fügte hierzu, nachdem die Lösung sich wieder vollständig abgekühlt hatte, 2 Gramm fein gepulvertes und völlig trockenes β-Pyrotartrylphenylhydrazid. Nachdem sich dieses eben-

falls gelöst hatte, wurden noch 1,5 Benzoylchlorid zugesetzt und das ganze wohlverschlossen während 24 Stunden in der Kälte sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich Chlornatrium in ziemlicher Menge am Boden des Gefässes abgeschieden.

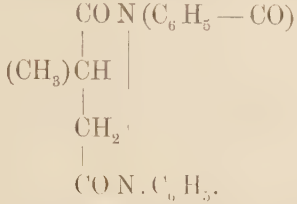
Ich erhitzte nun circa eine halbe Stunde lang gelinde am Rückflusskühler und filtrirte darauf die Lösung ab.

Aus derselben schieden sich nach der Verdunstung des Alkohols gelbliche Krystalle aus, die ich auf einem Thonteller abpresste und aus Alkohol umkrystallisirte, worauf ich dieselben vollkommen farblos erhielt. Der zweite Weg, den ich zur Darstellung einschlug, war folgender:

In reiner Natronlauge löste ich circa 1 Gramm des β-Pyrotartrylphenylhydrazid und setzte Benzoylchlorid im Ueberschuss zu. Alsdann wurde in einem Scheidetrichter so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Mittlerweile hatte sich eine gelbliche Masse ausgeschieden, die sich allmählich zusammenballte. Hierauf wurde die Natronlauge aus dem Scheidetrichter entfernt und die zurückgebliebene Masse in Alkohol gelöst, aus dem die Benzoylverbindung nach dem Verdunsten sich ausschied und durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wurde. Auf diese Art und Weise lässt sich diese Verbindung am leichtesten darstellen.

Die dritte Methode zur Darstellung des Körpers ist folgende: In einem Reagensrohre erhitzte ich circa 1 Gramm β-Pyrotartrylphenylhydrazid mit überschüssigem Benzoylchlorid bis zum Sieden. Das Piperazon löste sich vollständig auf, wobei sich die Flüssigkeit bräunte. Hierauf wurde Wasser zugesetzt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zerstören, wobei sich eine gelbbraune, anfangs flockige harzige Masse abschied, aus welcher durch Auflösen in Alkohol und mehrmaliges Um-

krystallisiren das Benzoylpiperazon isolirt werden konnte. Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel:



0,1523 g Substanz lieferten 12 ccm feuchten Stickstoff bei 765 mm Barometerstand und 14° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 9,09 %.	9,33 %.

Das 1 - Phenyl - 2 - Benzoyl - 4 (5) - Methyl - 3,6 - ortho - Piperazon löst sich weder in Wasser noch in kalter Natronlauge, wohl aber in Alkohol und Aether. Dasselbe schmilzt bei einer Temperatur von 176° C. und krystallisirt in farblosen Nadeln, es ist geruch- und geschmacklos.

1-Phenyl-2-Benzyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon.

Zur Darstellung dieses Derivates des Pyrotartryl-phenylhydrazid wurden 0,22 Gramm metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und nachdem die Flüssigkeit abgekühlt, 2 Gramm Piperazon und 1,25 Gramm Benzylchlorid hinzugefügt. Die in einem kleinen festverkorkten Rundkolben eingeschlossene Lösung wurde 24 Stunden sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sich am Boden des Gefässes eine entsprechende Menge Kochsalz abgeschieden hatte. Es wurde nun die Lösung kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht und alsdann von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt. Nachdem der Alkohol verflüchtigt war, blieb eine mit einer harzigen Substanz verunreinigte krystallinische Masse zurück. Mit Hülfe von Aether wurde nun der krystallinische Körper gelöst, während das Harz ungelöst blieb und durch Filtration getrennt werden konnte.

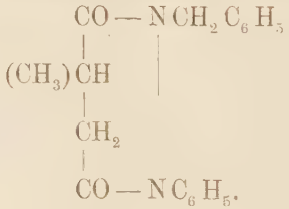
Die ätherische Lösung wurde in eine Krystallisationsschale gebracht und abgesogen. Nach Entfernung des Aethers zeigten sich auf dem Boden der Schale prachtvolle Krystalle in Drusenform, während sich oben am Rande der Schale eine weiss gelblich amorphe Masse angesetzt hatte.

Die Schmelzpunktbestimmung des krystallisirten Theiles und des amorphen ergab eine ziemlich grosse Differenz. Der krystallisirte Theil schmolz bei 140°, während der amorphe schon einen Schmelzpunkt von 82° zeigte. Dadurch wurde die Vermuthung bestätigt, dass sich auch in diesem Falle, analog wie bei der Darstellung des 1-Phenyl-2-Benzyl-3,6-ortho-Piperazon von A. Michaelis und Hermens, noch ein zweiter Körper gebildet hatte, und zwar in diesem Falle der Phenylbenzylhydrazinbrenzweinsäureäthylester.

Es gelang mir auch bald, diese beiden Körper zu trennen in Folge des Umstandes, dass der bei 140° schmelzende Körper in Petroleumäther unlöslich war, während der bei 82° schmelzende von diesem Lösungsmittel nach längerem Kochen am Rückflusskühler aufgenommen und aus demselben krystallinisch beim Verdunsten ausgeschieden wurde. Nach nochmaligem Umkrystallisiren zeigte er einen Schmelzpunkt von 85°, während sich derjenige der bei 140° schmelzenden Verbindung nicht verändert hatte.

Eine mit letzterem Körper vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab von 0.1090 Gramm Substanz 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 753 mm Druck und 16,5° C., welches einem Procentgehalt von 9,72% N entspricht, gegenüber einem berechneten von 9,54%.

Die Formel für diesen Körper ist demnach folgende:

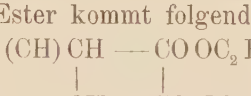


Das 1-Phenyl-2-Benzyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon ist löslich in Aether und Alkohol, dagegen unlöslich in Wasser und Petroleumäther, dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme nach längerem Stehen.

Die Stickstoffbestimmung der bei 85° schmelzenden Verbindung ergab für 0,2331 Gramm Substanz 17,25 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 754 mm Druck, entsprechend 8,45 % N.

Die für den Phenylbenzylhydrazinbrenzweinsäureäthylester theoretisch berechnete Menge Stickstoff beträgt 8,23 %.

Dem Ester kommt folgende Formel zu:

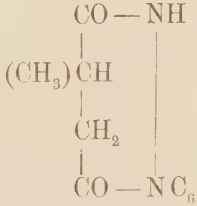


Dieser Körper ist löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether und Petroleumäther.

Ein Versuch zur Darstellung eines 1-Phenyl-2-Methyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon sowie des 1-Phenyl-2-Aethyl-4(5)-Methyl-3,6-o-Piperazon hatte einen negativen Erfolg.

Die Reactionen wurden analog derjenigen, die zur Darstellung des 1-Phenyl-2-Benzyl-4(5)-Methyl-3,6-o-Piperazon angewandt wurden, ausgeführt, jedoch erhielt ich nach dem Verdunsten des Alkohols in beiden Fällen eine braungefärbte harzige, zähe Masse, die ich nach einander mit vielen Lösungsmitteln behandelte, ohne jedoch einen festen krystallisirbaren Körper isoliren zu können.

β-Pyrotartrylparatolylhydrazid oder das 1-p-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon.



Circa 29 Gramm vollständig trockenes und fein zerriebenes salzsaures para-Tolylhydrazin wurden in circa 150—200 Gramm wasserfreien Benzols suspendirt und zu dieser Mischung 20 Gramm Brenzweinsäurechlorid zugesetzt. Eine Reaction war äusserlich weder sichtbar, noch konnte eine Wärmeentwickelung wahrgenommen werden.

Hierauf wurde der Kolben auf dem Sandbade unter Anwendung des Rückflusskühlers erhitzt, und noch ehe die Siedetemperatur des Benzols erreicht worden war, entwichen schon Salzsäuredämpfe, den Beginn der Reaction anzeigend.

Die Salzsäureentwickelung dauerte etwa 6—8 Stunden. Nach dem Erkalten zeigte sich auf dem Boden des Kolbens ein gelblicher krystallinischer Wandbelag, der sich leicht in siedendem Alkohol löste, jedoch in der Kälte in schönen Krystallen wieder abgeschieden wurde. Es war dieses das gesuchte β-Pyrotartryl-p-tolylhydrazid. Um nun noch das in dem Benzol gelöste β-Hydrazid zu gewinnen, schüttelte ich das Benzol mit verdünnter Natronlauge mehrmals aus und schied nach Trennung von ersterem das Piperazon aus der alkalischen Lösung mit Hülfe von Salzsäure ab. Dasselbe wurde in Aether gelöst, mit dem Scheidetrichter die beiden Flüssigkeiten getrennt und nach dem Verdunsten des Aethers aus Alkohol umkrystallisirt. Das vollständig reine Piperazon ist ein schön krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 193°. Die Analyse ergab folgende Werthe. 0,1157 g Substanz ergaben bei 14° C. und 755 mm Druck 13 ccm feuchten Stickstoff, was einem Gehalte von 12,96 % entspricht. Ferner lieferte die Verbrennung von 0,2316 g Substanz $CO_1 = 0{,}5588$ g und $H_2O = 0{,}1377$.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,84	12,96
C 66,05	65,80
H 6,42.	6,60.

1-Para-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon löst

sich leicht in kalter Natronlauge, wird aber sofort wieder durch Salzsäure abgeschieden, es ist unlöslich in kaltem, jedoch löslich in siedendem Wasser, ferner in Alkohol, Aether, Chloroform und siedendem Benzol. Dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung nach längerem Erhitzen.

Was ich bei der Beschreibung des 1-Phenyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon in Bezug auf die Stellung der Methylgruppe zur Phenylgruppe angeführt habe, muss ich hier für das 1-p-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon, sowie für das weiter unten zu beschreibende 1-o-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon wiederholen. Auch bei diesen beiden Piperazonen gelang es mir nicht, die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen vom ursprünglichen salzsauren para- bezw. ortho-Tolylhydrazin herrührend zu sprengen, stets spaltete sich der betreffende Tolylhydrazinrest wieder ab, so dass auch hier die Frage, in welcher Stellung sich die Methylgruppe befindet, eine offene bleiben muss.

In einem kleinen Rundkolben kochte ich ein Gramm des β-Pyrotartryl-p-Tolylhydrazid mit verdünnter Salzsäure etwa eine halbe Stunde lang. Die Substanz löste sich leicht in der Salzsäure auf mit gelblicher Farbe.

Nach dem Erkalten schied sich ein Körper in feinen Blättchen aus, der durch Abfiltriren und Umkrystallisiren rein erhalten wurde. Er zeigte den Schmelzpunkt bei 214°, aus Alkohol umkrystallisirt stieg der Schmelzpunkt auf 220°.

Demnach war die Vermuthung bestätigt, dass die vorliegende Verbindung salzsaures p-Tolylhydrazin sei.

Das Piperazon zerfällt also beim Kochen mit Salzsäure in Brenzweinsäure und salzsaures Tolylhydrazin.

$$\begin{array}{l} CH(CH_3)-CONH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CONC_6H_4CH_3 \end{array} + 2H_2O + HCl =$$

$$\begin{array}{l} CH(CH_3)-COOH \\ | \\ CH_2 \text{———} COOH \end{array} + C_6H_4CH_3NHNH_2HCl.$$

Um das Verhalten des 1-p-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon beim Kochen mit Kalilauge zu studiren, wurde wiederum circa 1 Gramm Substanz verwendet, indem dieselbe mit verdünnter Kalilauge einige Zeit am Rückflusskühler gekocht wurde. Die Lösung war erst gelbbraun gefärbt. Die Färbung blasste jedoch allmählich ab und wurde mehr gelblich. Beim Erkalten trübte sich die Flüssigkeit. Hierauf wurde der ganze Inhalt des Kolbens in einen Scheidetrichter gebracht und mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem von einem Theile der ätherischen Lösung der Aether vollständig verdunstet war, wurde der Rückstand mit Fehling'scher Lösung behandelt, die sofort Reduction erlitt, wodurch die Anwesenheit von freiem p-Tolylhydrazin bewiesen war. Dasselbe ging auch aus dem Verhalten der Aetherlösung gegen conc. Salzäure hervor.

Das β-Pyrotartrylparatolylhydrazid zerfällt demnach beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in p-Tolylhydrazin und brenzweinsaures Kali.

$$\begin{array}{l} CH(CH_3)-CO\,NH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-\!\!-\!\!-CO\,N(C_6H_4CH_3) \\ CH(CH_3)-CO\,OK \\ | \\ CH_2-\!\!-\!\!-CO\,OK \end{array} + KOH = + C_6H_4CH_3NHNH_2.$$

Silbersalz des 1-p-Tolyl-4(5)-phenyl-3,6-ortho-Piperazon.

Ein Gramm Piperazon wurde mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd eine Zeit lang gekocht und von dem überschüssigen Silber abfiltrirt. Das Filtrat wurde dann an einem vor Licht geschützten Orte zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen hatte sich eine reichliche Menge Krystalle gebildet. Dieselben wurden nochmals aus einer geringen Menge Wasser umkrystallisirt, worauf sich dieselben als vollständig rein ergaben.

0,2714 Gramm Substanz lieferten 0,0917 Chlorsilber, entsprechend 33,73 % Ag.

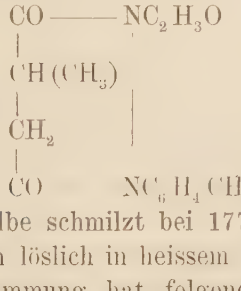
Berechnet:	Gefunden:
Ag 33,53.	33,73.

Das Salz löste sich in heissem Wasser und Alkohol.

1-Para-Tolyl-2-Acetyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon.

Zwei Gramm des 1-Para-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon wurde mit der entsprechenden Menge von Essigsäureanhydrid übergossen und erhitzt. Die Substanz löste sich sofort mit schwach gelber Farbe in dem Anhydrid auf. Die Erwärmung wurde so lange fortgesetzt, bis sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbte. Nach dem Erkalten krystallisirte die gesuchte Acetylverbindung in schönen Blättchen aus, die, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, vollständig farblos und rein erhalten wurden.

Dieser Verbindung dürfte die Formel



zukommen. Dieselbe schmilzt bei 177 °. Sie ist unlöslich in kaltem, dagegen löslich in heissem Wasser und Alkohol. Die Stickstoffbestimmung hat folgenden Werth ergeben:

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,76 %.	10,80 %.

Zur Analyse wurden verwendet 0,1462 g Substanz, dieselben lieferten 13,5 ccm feuchten Stickstoff bei 765 mm Barometerstand 15 ° C.

Auch stellte ich einen Versuch an, das Imid-Wasserstoffatom des 1-p-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon

durch Brom zu ersetzen. Zu diesem Zwecke löste ich das Piperazon, etwa zwei Gramm, in Chloroform und fügte hierauf etwas überschüssiges Brom zu. Schon gleich nach dem Zusatze von Brom bemerkte ich eine Abscheidung eines schön krystallisirenden, seidenglänzenden Körpers. Das Glasrohr wurde zugeschmolzen und etwa 12 Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Es hatte sich mittlerweile noch etwas mehr von dem krystallinischen Körper abgeschieden, der sich bei näherer Untersuchung als bromwasserstoffsaures p-Tolylhydrazin herausstellte.

Fehling'sche Lösung wurde sofort in der Kälte reducirt. Nach dem Verdampfen des Chloroform blieb ein harziger Rückstand, aus welchem mit Hülfe von heissem Alkohol ein fester Körper isolirt werden konnte, der einen Schmelzpunkt von 193° zeigte und in welchem kein Brom nachgewiesen werden konnte. Es war unverändertes β-Pyrotartrylparatolylhydrazid.

Es war also augenscheinlich ein Theil der Verbindung unter Bildung harziger Substanz und Bromwasserstoff zerstört worden und durch letzteren das bromwasserstoffsaure Tolylhydrazin abgespalten.

Das β-Pyrotartrylorthotolylhydrazid oder das 1-o-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon.

Analog dem Vorgange bei der Darstellung der isomeren Verbindung mit Hülfe von salzsaurem Para-Tolylhydrazin suspendirte ich hier ebenfalls 29 Gramm feingepulvertes salzsaures o-Tolylhydrazin in wasserfreiem Benzol und fügte dazu 20 Gramm Brenzweinsäurechlorid.

Die Reaction verlief genau so, wie bei dem 1-p-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-ortho-Piperazon geschildert worden ist. Die einzige Abweichung ist nur die, dass sich alles in dem Benzol während der Erwärmung löst und bei dem Erkalten nur ganz geringe Mengen des neugebildeten Piperazons auskrystallisiren.

Um nun aus dem Benzol sämmtliches Piperazon auszuscheiden, wurde dasselbe mit verdünnter Natronlauge wiederholt ausgeschüttelt und aus der Natronlauge mit Hülfe von Salzsäure das Piperazon ausgefällt.

Um die grosse Menge harzige Masse von dem gebildeten β-Pyrotartrylorthotolylhydrazid zu trennen, behandelte ich dasselbe mit verdünntem Ammoniak, durch welches die harzige Masse zum grössten Theil gelöst wurde, während das Piperazon zurückblieb.

Aus Alkohol, Aether oder Benzol konnte ich durch Krystallisation keinen reinen Körper erhalten, wohl aber aus heissem Wasser, aus welchem Lösungsmittel derselbe sich in schönen Krystallen abscheidet.

Bei der Analyse erhielt ich von 0,2146 g Substanz 23,5 ccm feuchten Stickstoff bei 762 mm Barometerstand und 40° C.

Ferner ergaben 0,1865 g Piperazon 0,4506 g CO_2 und 0,1116 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,84 %	12,90 %
C = 66,05 „	65,89 „
H = 6,42 „	6,64 „

Der Schmelzpunkt des 1-o-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-o-Piperazon liegt bei 115°, dasselbe reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen nach einiger Zeit.

In kaltem Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und siedendem Benzol. Unlöslich ferner in Petroleumäther.

In kalter Natronlauge wird es leicht gelöst und von Salzsäure wieder abgeschieden.

1-o-Tolyl-2-Acetyl-4(5)-Methyl-3,6-o-Piperazon.

Ein Gramm 1-o-Tolyl-4(5)-Methyl-3,6-o-Piperazon wurde mit Essigsäureanhydrid in geringem Ueberschuss

in der Wärme gelöst. Die anfangs gelbliche Flüssigkeit färbte sich allmählich dunkelbraun.

Nach dem Erkalten krystallisirte die gesuchte Acetylverbindung in feinen Blättchen aus, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt vollständig farblos erhalten wurden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,76 %.	10,96 %.

Es wurden zu derselben verwendet: 0,1143 g Substanz, welche 10,75 ccm feuchten Stickstoff gaben bei 757 mm Barometerstand und 15° C.

Der Schmelzpunkt liegt bei 95—100°. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, ferner in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

Es sei mir verstattet, meinem hohverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.